УДК 542.883

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГЕРМАНИЯ

В.В. Козик, Л.Н. Борило, Е.Б. Чернов, Е.А. Лыскова

Томский государственный университет
E-mail: borilo@mail.ru

Получены тонкие пленки ZrO_2-GeO_2 в интервале концентраций от 0 до 100 мол. % GeO_2 золь-гель методом из пленкообразующих растворов на основе оксохлорида циркония и тетрахлорида германия. Исследованы физико-химические процессы, протекающие в растворах и при формировании пленок. Изучен состав, структура и свойства полученных пленок.

В последние годы интенсивно развивается новое научное направление, связанное с получением и изучением наноматериалов, к которым можно отнести наносистемы на основе тонких неорганических пленок [1]. Изучение наносистем знаменует новый этап в развитии науки. Исследование таких объектов стало общим направлением для многих классических научных дисциплин: физики, химии, биологии и т. д. В нашей стране и за рубежом ведутся многочисленные исследования в области получения новых составов тонких пленок, исследования их структуры и свойств, расширения областей практического применения [2]. Тонкие пленки играют важную роль в современной технике. Особенно успешно они применяются в быстро развивающихся областях электронной техники, светотехнической промышленности, строительной индустрии. Особенно широкое применение находят оксиды четвертой группы в тонкопленочном состоянии, в том числе тонкие пленки на основе диоксида кремния, титана, циркония благодаря их химической стабильности, высокой механической прочности, повышенной термической устойчивости [3, 4]. Научный и практический интерес представляют пленки двойных оксидов, в частности малоизученной в тонкопленочном состоянии системы ZrO_2-GeO_2.

Изучению процессов формирования пленок системы ZrO_2-GeO_2 и их свойств посвящена предлагаемая работа.

Экспериментальная часть

В работе были синтезированы тонкие пленки двойных оксидов циркония и германия из пленкообразующих растворов (ПОР) золь-гель методом. Растворы готовили на основе оксохлорида циркония, тетрахлорида германия, этилового спирта, предварительно очищенного и перегнанного с общей концентрацией солей 0,4 моль/л. Пленки получали методами центрифугирования со скоростью вращения 3000 об/мин, с последующей ступенчатой термообработкой на подложках из предметного стекла, монокристаллического кремния марки КЭФ-10 и плавленого кварца. Исследование процессов разложения высушенного пленкообразую-

щего раствора с целью установления основных стадий формирования пленок проводили на дериватографе Q-1500 (в интервале температур 293...1273 K, в качестве эталона использовали прокаленный Al_2O_3, атмосфера – воздух, скорость нагрева – 10 град/мин, нагревание проводили в алундовых тиглях). Установление состава синтезированных пленок проводили на дифрактометре ДРОН-3М CuK_α-излучение (λ=1,5418 нм); Ni-фильтр. Адгезию пленок к подложке измеряли на микротвердометре ПМТ-3. Оптические характеристики пленок (показатель преломления и толщину) исследовали на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М. Спектры оптического отражения пленок регистрировали на спектрофотометре Perkin Elmer «Spektrum One» FTIR-Spektrometr.

Результаты и обсуждение

Как известно, пленкообразующей способностью обладают вещества, способные образовывать в растворе макромолекулы или ассоциаты, которые при нанесении на подложку сцепляются с её поверхностью и при улетучивании растворителя с повышением температуры разлагаются до оксидов [2]. Для получения пленок, однородных по составу и достаточно прочно сцепляющихся с поверхностью подложки, ПОР должен содержать оптимальное соотношение исходного пленкообразующего вещества, растворителя и катализатора, обеспечивающих частичный гидролиз ПОР с сохранением образующихся продуктов гидролиза в виде золя и, с другой стороны, окончательный гидролиз в тонком слое при нанесении ПОР на подложку. Экспериментально найдена взаимосвязь между вязкостью растворов, временем и возможностью получения из них пленок. После приготовления растворов их вязкость резко меняется в течение 1...3 сут. По истечении нескольких суток процессы в ПОР замедляются, и вязкость практически не изменяется в течение длительного времени (3...4 мес.), реакции гидролитической полимеризации на этой стадии продолжаются, но протекают с очень малой скоростью за счет пространственных затруднений.

Характерной особенностью ПОР на основе оксохлорида циркония является значительно больший временной интервал сохранения пленкообразующих свойств. Данная особенность может быть объяснена следующим образом. Для ионов циркония в растворах характерно образование полиядерных кластеров. Так, для оксихорида циркония доказано существование тетрамерного гидроксокомплекса [5, 6], причем эта структура сохраняется и при кристаллизации. Устойчивостью образующегося комплекса $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, а также получающихся в процессе сольватации соединений вида $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16-x}(C_2H_5OH)_x]^{8+}$ к гидролизу, видимо, и объясняется больший интервал сохранения пленкообразующих свойств ПОР на основе оксохлорида циркония.

Оптимизационным методом были рассчитаны константа равновесия (K) и энергия Гиббса (ΔG) для процессов гидролиза и поликонденсации, протекающих параллельно $A \xrightarrow{k_1} B$, $A \xrightarrow{k_2} C$ и последовательно $A \xrightarrow{k_1} B \underset{k_3}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} C$, где k_1, k_2, k_3 – константы скоростей соответствующих процессов, по следующим формулам:

$$[B]_{\tau=0} = \frac{k_3}{k_2+k_3}[A]_0 + \frac{k_1-k_3}{k_2+k_3-k_1}[A]_0 - $$

$$ - \frac{k_1 k_2 [A]_0}{(k_2+k_3)(k_2+k_3-k_1)},$$

$$\tau \to \infty \quad [B]_{\tau=0} = \frac{k_3}{k_2+k_3}[A]_0,$$

$$[B]_{\tau=0} = \frac{k_3}{k_2+k_3}[A]_0 + \frac{k_1-k_3}{k_2+k_3-k_1}[A]_0 \cdot e^{-k_1\tau} - $$

$$ - \frac{k_1 k_2 [A]_0}{(k_2+k_3)(k_2+k_3-k_1)} \cdot e^{-\tau(k_2+k_3)}.$$

Энергию Гиббса вычисляли по формуле:

$$\Delta G = -RT\ln(K).$$

Расчеты показали, что в исследуемых системах процессы протекают как последовательно, так и параллельно. Для системы на основе оксохлорида циркония идут параллельные процессы: $A \xrightarrow{k_1} B$, $A \xrightarrow{k_2} C$, что доказывает образование в растворе различного состава полиядерных устойчивых структур. Для систем на основе тетрахлорида германия характерно протекание последовательных процессов $A \xrightarrow{k_1} B \underset{k_3}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} C$, т.е. процессов гидролиза и конденсации, причем последняя стадия находится в равновесии в растворе, и характеризуется константой равновесия (K). Процессы, протекающие в сложных системах, наиболее энергетически выгодны, о чем свидетельствуют рассчитанные энергии Гиббса (табл. 1).

Таблица 1. *Расчетные значения констант равновесия*

Система	Параллельные реакции				Последовательные реакции				
	k_1	Степень превр., %	k_2	Степень превр., %	k_1	k_2	k_3	K	ΔG, кДж/моль
GeO_2	–	–	–	–	0,49	0,077	0,53	0,145	4,7
ZrO_2	0,0029	55,1	0,76	44,9	–	–	–	–	–
$2GeO_2$-ZrO_2	–	–	–	–	0,32	0,35	0,030	11,66	-5,98
GeO_2-ZrO_2	–	–	–	–	0,27	0,31	0,032	9,68	-5,53
GeO_2-$2ZrO_2$	0,0050	73,1	0,67	26,9	–	–	–	–	–

Для интерпретации полученных оксидных систем был проведен рентгенофазовый анализ, рис. 1. Расчеты межплоскостных расстояний для системы оксида циркония показали наличие тетрагональной и кубической модификации ZrO_2. Для составов $2ZrO_2$:GeO_2, ZrO_2:GeO_2, ZrO_2:$2GeO_2$

присутствуют одинаковые полосы, что свидетельствует об образовании химического соединения германата циркония общей формулой $ZrGeO_4$ тетрагональной модификации со структурой шеелита ($CaWO_4$).

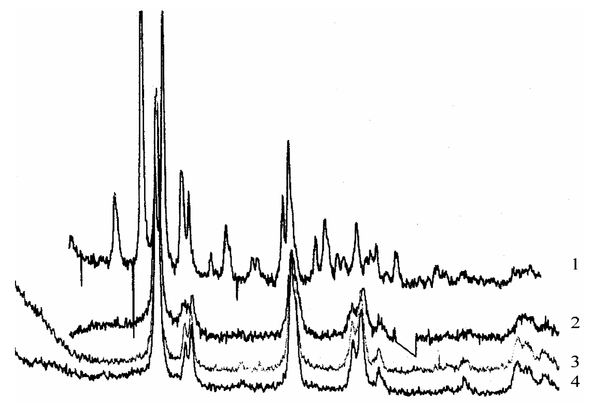


Рис. 1. *Данные рентгенофазового анализа: 1) ZrO_2; 2) $2ZrO_2:GeO_2$; 3) $ZrO_2:GeO_2$; 4) $ZrO_2:2GeO_2$*

Германат $ZrGeO_4$ со структурой шеелита характеризуется равным соотношением в структуре атомов Zr и Ge, высокой тетрагональной группой симметрии $I\,41/a$ и наличием в элементарной ячейки восьми полиэдров *M* и *T* [7]. ССЕ-предшественник структуры $ZrGeO_4$ представляет собой 4-полиэдрический кластер из двух додекаэдров, связанных общими вершинами через изолированные тетраэдры. Структура шеелита приведена на рис. 2, которая представляет собой каркас, образованный тетраэдрами GeO_4 и цепочками восьмивершинников ZrO_8. Для состава $2ZrO_2:GeO_2$ наряду с химическим соединением обнаружена кубическая модификация оксида циркония.

Оксид германия не был зафиксирован в составе смешанных оксидов, т. к. возможно тетрагональная модификация GeO_2 частично растворяется в структуре шеелита.

Для изучения процессов формирования оксидов состава $ZrO_2:GeO_2$ с образованием структуры шеелита был проведен дифференциально-термический анализ, который показал, что процесс образования оксидов протекает в три стадии: на первой стадии в интервале температур 293...453 K происходит удаление физически связанной воды, на второй – при температурах 473...873 K идет разложение гидролизующихся соединений. Основная часть удаленных продуктов – этиловый спирт и вода, выделяются до 873 K, эти процессы сопровождаются изменениями массы и экзотермическими эффектами. При температуре более 903 K (третья стадия) наблюдается эндотермический эффект, протекающий без изменения массы, что связано с переходом из аморфного в кристаллическое состояние с образованием кристаллической модификации шеелита.

Полученные данные были использованы для расчета энергии активации стадий протекающих процессов с использованием метода Горовица-Метцгера, табл. 2. Энергия активации на первой стадии близка к теплоте парообразования воды, что подтверждает предположение об удалении на этой стадии физически адсорбированной воды. Энергия активации второй стадии выше, что соответствует типичной химической реакции.

Таблица 2. *Расчет кинетических параметров по данным термического анализа для синтеза $ZrO_2:GeO_2$ ($ZrGeO_4$)*

Стадии образования	Температурный интервал, К	Степень превращения, %	Энергия активации, кДж/моль
1	293...453	68	36,4
2	473...873	32	131,5
3	903...1073	–	–

В работе были изучены представляющие интерес для практического применения оптические свойства пленок, а также адгезия их к различным подложкам. На рис. 3 приведен спектр отражения полученных пленок: для состава $ZrO_2:GeO_2$ наблюдается сдвиг края полосы спектра отражения в коротковолновую область. Изменяя состав пленок, можно сдвигать край полосы в пределах 200 нм. Это говорит о том, что такие пленки могут исполь-

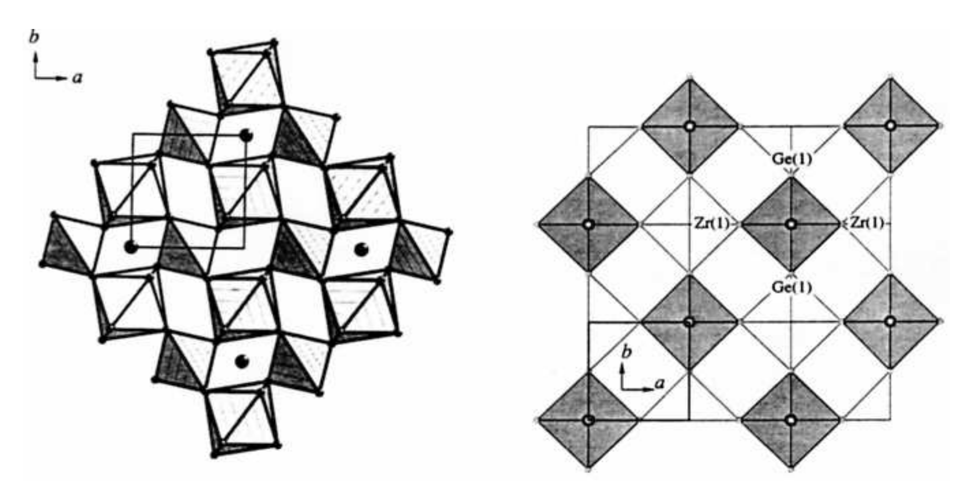


Рис. 2. *Фрагменты структуры шеелита: сборка слоев из четырех ССЕ-предшественников, топология связей атомов Zr и Ge*

зоваться в качестве узкополосного оптического фильтра для области длин волн от 400 до 1300 нм.

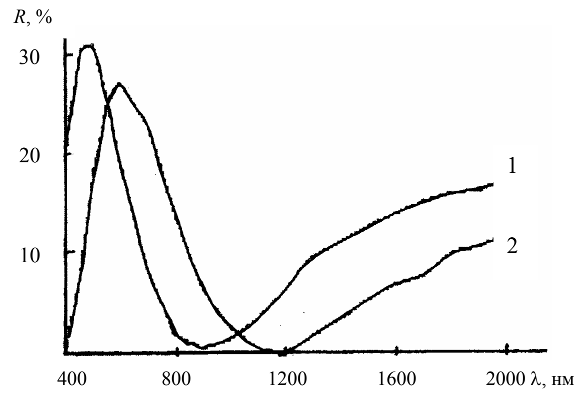


Рис. 3. *Спектры отражения пленок состава: 1) ZrO_2:GeO_2; 2) 2ZrO_2:GeO_2*

В качестве свойства при построении диаграммы системы ZrO_2-GeO_2 в тонкопленочном состоянии был взят структурочувствительный параметр – показатель преломления. На рис. 4 приведена диаграмма состав – показатель преломления, а в табл. 3 представлены основные свойства полученных пленок. Для состава 2ZrO_2:GeO_2 наблюдается резкое увеличение показателя преломления на длине волны измерения 632,8 нм до 2,16. Возможно, это обусловлено образованием твердого раствора на основе кубической модификации ZrO_2. Показатели преломления в составах ZrO_2:GeO_2 и ZrO_2:2GeO_2 имеют приблизительно одинаковые значения 1,96 и 1,95 соответственно, что связано с образованием химического соединения.

Таблица 3. *Свойства полученных пленок*

Состав пленки	Толщина, нм	Сила адгезии, МПа	Показатель преломления	Коэфф. отражения, %
ZrO_2	78	0,932	2,03	–
GeO_2	73	0,634	1,90	–
2ZrO_2:GeO_2	90	0,852	2,16	25
ZrO_2:GeO_2	94	0,894	1,96	32
ZrO_2:2GeO_2	88	0,863	1,95	–

Толщина пленок находится в пределах от 73 до 94 нм (табл. 3), пленки сложных оксидов получаются более толстыми. Наименьшей адгезией обладают пленки GeO_2, наибольшей ZrO_2, это связано с тем, что доля ионности связи для оксида циркония выше, чем для оксида германия, поэтому происходит лучшее сцепление оксида циркония с поверхностью кремниевых подложек.

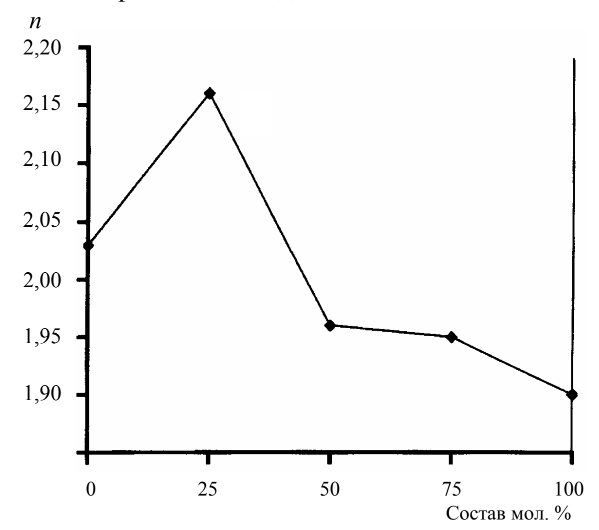


Рис. 4. *Диаграмма состав – показатель преломления для пленок ZrO_2-GeO_2 с разным соотношением оксидов*

Заключение

Из пленкообразующих растворов на основе тетрахлорида германия, оксохлорида циркония и этилового спирта получены пленки ZrO_2-GeO_2 сложного состава. Изучены физико-химические свойства растворов и способность их к получению пленок. Показано наличие в составе полученных пленок химического соединения со структурой шеелита $ZrGeO_4$ тетрагональной модификации. Изучены свойства полученных пленок. Разработанные тонкопленочные материалы на основе ZrO_2-GeO_2 могут быть использованы в качестве светоперераспределяющих покрытий, имеющих высокую термическую и химическую стойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 9. – С. 974–997.
2. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. – 134 с.
3. Петрунин В.Ф., Попов В.В., Хунчжи Чжу, Тимофеев А.А. Синтез нанокристаллических высокотемпературных фаз диоксида циркония // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40. – № 3. – С. 303–311.
4. Олейников Н.Н., Пентин И.В., Муравьева Г.П., Кецко В.А. Исследование метастабильных высокотемпературных фаз, формируемых на основе ZrO_2 // Журнал неорганической химии. – 2001. – Т. 46. – № 9. – С. 1413–1420.
5. Козик В.В., Борило Л.П., Шульпеков А.М. Синтез, фазовый состав и оптические характеристики тонких пленок системы ZrO_2-Y_2O_3 // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37. – № 1. – С. 56–59.
6. Грязнов Р.В., Борило Л.П., Козик В.В., Шульпеков А.М. Тонкие пленки на основе SiO_2 и ZrO_2, полученные из растворов // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37. – № 7. – С. 828–831.
7. Илюшин Г.Д. Фазообразование в системе LiOH-ZrO_2-GeO_2-H_2O при 500 °С и 0,1 ГПа // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 12. – С. 1462–1469.